Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis de Posgrado

Empleo del hidrosulfito sódico en el reconocimiento de compuestos de tungsteno

Castiglioni, Julio F.

1941

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Castiglioni, Julio F.. (1941). Empleo del hidrosulfito sódico en el reconocimiento de compuestos de tungsteno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0272_Castiglioni.pdf

Cita tipo Chicago:
Castiglioni, Julio F.. "Empleo del hidrosulfito sódico en el reconocimiento de compuestos de tungsteno". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1941. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0272_Castiglioni.pdf

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar

TESIS

Presentada a la

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

por

F. Julio Castiglioni

Para optar al grado de Doctor en Química.

Empleo del hidrosulfito sódico en el reconocimiento de compuestos de tungsteno.

Tesis: 272

Buenos Aires.

1941.

A MIS PADRES.

Dejo constancia de mi agradecimiento al Profesor Doctor Arnoldo Ruspini por haber contado con su valiosa colaboración en la dirección de mi trabajo y haberme facilitado el tema del mismo.

Empleo del hidrosulfito sodico en el reconocimiento analítico de compuestos de tungsteno.

I) Reconocimiento mediante el hidrosulfito sodico.

II) Reconocimiento mediante la técnica de gotas.

III) Reconocimiento en presencia de distintos aniones y cationes:

a) Por centrifugación.

b) Por coloración.

IV) Mecanismo de la reacción de oxi-reducción.

V) Aplicación del hidrosulfito sódico al reconocimiento del tungsteno en el Wolfram.

a) Semi micrométodo.

b) Micrométodo.

VI) Acción de otros reductores:estudio comparativo.

VII) Conclusiones.

VIII) Bibliografía.

FCEFN-BA

El hecho de conocer el extraordinario poder reductor que presenta el hidrosulfito sodico en medio acido hizo que pensara en la posibilidad de aplicarlo al reconocimiento del tungsteno en sus compuestos,ya que por reducción de éstos últimos toma la solución un tinte azulado intenso debidoal W_2O_5 formado.

Por ser de interés inmediato, estudié también las condiciones más favorables requeridas para dicha reacción,teniendo en cuenta, las variaciones de concentración de la solución de la sal de tungsteno empleada, asi como la del reactivo empleado, Respecto a la acidez y temperatura fueron también factores que se tuvieron en consideración.

El estudio de ésta condición óptima me sirvió posteriormente para hacer un ensayo de sensibilidad de dicha reacción tratando siempre de determinar si efectivamente podría mediante ésta compuesto,hidrosulfito de sodio,sobrepasar el límite de sensibilidad, alcanzado por otros reductores de gran poder como la solución de Cl_2Sn y el zinc,más acido clorhídrico para ésta reacción de reconocimiento de W. en sus compuestos.

En resumen,era mi objeto ver si es o no posible utilizando el $S_2O_4Na_2$ determinar cantidades de tungsteno menores que las que permiten descubrir otros reductores.

Esto me condujo a su vez estudiar comparativamente cada una de éstas distintas reacciones,para poder cotejar los resultados en igualdad de condiciones favorables.

La bibliografía consultada para saber si éste reactivo había sido ya aplicado para el fin que yo me proponía,me demostró la ausencia de toda cita al respecto por lo menos durante los últimos cuarenta años tanto en los Chemical Abstracts como en las obras más conocidas de química analítica e inorgánica:Rudisüle,Pascal,Scott,Guareschi,Fresénius,Treadwell etc.

Posteriormente hice un intento para aplicarla al reconocimiento del

tungsteno mediante la moderna técnica de gotas efectuadas sobre placa de porcelana.

Empleé como sal de tungsteno para todos los ensayos, una solución de WO_4Na_2 aproximadamente al 1%. cuyo título exacto fué verificado gravimetricamente por el método de la sincenina.(1)

Estudiada la influencia de distintos aniones y cationes en el reconocimiento del W. pasé a tratar el mecanismo de ésta reacción entre WO_4Na_2 y el $S_2O_4Na_2$ con el objeto de encontrar una ecuación de oxi-reducción que se ajustará a la realidad de los hechos.

Continué haciendo una aplicación del reductor al reconocimiento del Wolframio, en el Wolfram, primeramente una macrodeterminación y luego un ensayo en microescala, para finalizar haciendo un estudio de otros reductores, respecto a su comportamiento con el WO_4Na_2 con el objeto de establecer comparaciones.

(1) Descripción del método empleado: Kolthoff 1938 pag. 690.

I) Reconocimiento mediante el hidrosulfito sodico.

Se hizo un estudio previo de las condiciones más favorables para realizar el reconocimiento del W. mediante éste reductor.

La reacción se efectuó en tubo de ensayo común y utilizando una solución de WO_4Na_2 0,98 gr.% WO_3 se empleó $S_2O_4Na_2$ Merk pro-análisis.

Descripción de la reacción:

Se comenzó agregando primero cantidades relativamente grandes de WO_4Na_2 (0,5 ml de WO_4Na_2 0,98 % WO_3) y luego agua destilada calculada su cantidad en forma de obtener para todos los ensayos un volúmen final aproximado de solución de 5 mililitros. Se agregó luego la solución de $S_2O_4Na_2$ 20% recientemente preparada.

Hasta el momento nada fué observable pero al añadir el ácido, una intensa coloración azul apareció en toda la masa del líquido.

Puede decirse que la reacción es practicamente instantánea debido a la enorme velocidad de reducción presentada por el $S_2O_4Na_2$, y que no ha sido observada con tal intensidad por el Cl_2Sn ni por el Zn + ClH, que son dentro de los compuestos inorgánicos los que presentan mayor poder de reducción.

La coloración azul intensa señalada anteriormente fué de duración limitada, pués al cabo de pocos minutos comenzó a disminuir su tonalidad produciéndose simultaneamente un enturbiamiento debido a que el ClH actúa también sobre el $S_2O_4Na_2$ produciéndo la precipitación de azufre.

La mayor o menor velocidad de descomposición del $S_2O_4Na_2$ por el ClH y por consecuencia que el color azulado obtenido en la reducción persista límpido, sin enturbiamiento, depende de las cantidades de ClH y $S_2O_4Na_2$ agregadas.

Un exeso de ambos ha sido contraproducente por la buena observación de ésta reacción.

Procedimiento seguido:

Para estudiar las condiciones más favorables se comenzó tomando cantidades fijas de:la solución WO_4Na_2 (0,98 gr.% WO_3) empleada,de agua calculada para tener un volúmen final aproximado a los 5 mililitros y luego de la solución de $S_2O_4Na_2$preparada en el momento.

En éste ensayo teniendo en cuenta el órden seguido al colocar las distintas sustancias,lo único que se varió fué la acidez clorhídrica agregada finalmente como puede observarse enla tabla No.1.

Tabla No.1.

WO_4Na_2 solución al 98g.% WO_3	ml H_2O	$S_2O_4Na_2$ 20%	ClH	Observaciones.
0,1	4	0,5	0,1	Al agregar el ácido tomó color amarillo pasó a verde claro y luego a azul produciéndose después enturbiamiento.
0,1	4	0,5	0,5	Al agregar el ácido tomó color azul con enturbiamiento simultáneo de azufre.
0,05	4	0,1	0,5	
0,5	4	0,5	0,5	Al agregar el ácido se formó color amarillo y luego enturbiamiento.No se observó bién la reacción.

Siguiendo con el estudio de las condiciones más favorables para producir la reacción, se ejecutó nuevamente en la misma forma anteriormente expuesta pero observando una inversión en el órden de colocación de las sustancias en los tubos de ensayo entre el ClH y el $S_2O_4Na_2$. Los resultados obtenidos pueden deducirse de las observaciones expuestas en la tabla No.2

Tabla No.2.

WO_4Na_2 0,98g.% WO_3	ml. H_2O	ClH (1:1)	$S_2O_4Na_2$ 20%	Observaciones.
0,1	4	0,1	0,5	Rápida reducción azul intenso. Estable bastante tiempo sin precipitar azufre.
0,1	4	0,5	0,5	Rápida reducción a azul intenso se enturbia a poco tiempo.
0,05	4	0,1	0,5	Rápida reducción azul y bastante estable.
0,05	4	0,5	0,5	Al agregar el $S_2O_4Na_2$ tomó color rojizo que viró al azulado enturbiándose simultaneamónte.

Del estudio de las condiciones más favorables para la realización de la reacción puede concluirse,que para que se produzca por dicha reacción o sea para obtener el W_2O_5 de color azul es imprescindible que el medio sea ácido para que el $S_2O_4Na_2$ ejerza su influencia;además para una determinada concentración de,la solución de WO_4Na_2 existe un pH óptimo que influye en la estabilidad de los productos reaccionantes.

Respecto ala solución de $S_2O_4Na_2$ utilizada,ésta debe ser preparada en el mismo momento de su utilización por descomponerse con bastante rapides aunque se trate de conservarla tapada.

De la comparación de las observaciones de las tablas No.1 y No.2 se ve que es más conveniente agregar el reductor después de haber acidificado el medio y que o,1 ml. de ClH(1:1) es el óptimo para esa concentración de WO_4Na_2.

<u>Determinación de la sensibilidad de la reacción propuesta.</u>

Se empleó para ésta determinación la macrotécnica común realizada en tubo de ensayos.

Se colocó en distintos tubos,cantidades decrecientes de solución de WO_4Na_2 de título conocido y un mismo volúmen de agua a cada uno de ellos.

Se acidificó a todos por igual con una misma cantidad de ácido y se agregó finalmente un mismo volúmen de solución de $S_2O_4Na_2$ recién preparada.

Se observó siguiendo el órden decreciente cuál era la última reacción positiva,es decir cuál es mediante ésta técnica la menor cantidad de WO_4Na_2 que presenta reducción visible.

Tabla No.3

WO_4Na_2 0,98g.% WO_3	ml. H_2O	ClH (1:1)	$S_2O_4Na_2$ 20%	Observaciones.
0,04	4	0,1	0,5	Rápida reducción azul.
0,03	4	0,1	0,5	" " "
0,02	4	0,1	0,5	" " "
0,01	4	0,1	0,5	" " "
0,005	4	0,1	0,5	" " "

La medición de volúmenes menores de 0,1 ml. de hizo utilizando una pipeta de Kahn, siguiendo siempre la misma técnica pero utilizando una solución de WO_4Na_2 más diluida se llegó al límite de identificación tal como puede observarse en la tabla No.4.

Tabla No.4.

WO_4Na_2 0,49% WO_3	ml. H_2O	ClH (1:1)	$S_2O_4Na_2$ 20%	Observaciones.
0,04	5	0,1	0,5	Reacción positiva. Rápida reducción.
0,03	5	0,1	0,5	Reacción positiva. Rápida reducción.
0,02	5	0,1	0,5	Reac. positiva solo comparable con testigo

Cálculo de la sensibilidad de ésta reacción.

(Límite de identificación y concentración límite)

Ultima reacción positiva con: 0,02 ml. de solución de WO_4Na_2 (0,49% WO_3)

Volúmen total de la solución 5,6 ml.

El límite de identificación para el tungsteno expresado en WO_3 en su

reacción con el $S_2O_4Na_2$ es la menor cantidad de sustancia que ésta reacción puede descubrir en las condiciones en que se realiza ésta experiencia:tubo de ensayos.1(macro-escala) se expresa en gammas.

0,49gr.WO_3----------100 ml solución

4,9mgr.WO_3----------1 ml

0,098" " ----------0,02

Límite de identificación = 98 gammas.

La concentración límite,relación del límite de identificación a la cantidad de disolvente se expresa por la forma siguiente propuesta por Feigl y Kahn.

$$\text{Concentrac.límite} = \frac{\text{Límite de identificación.}}{\text{vol.de soluc.(en mililitro)} \times 10^6}$$

Aplicándola a ésta reacción se tendría.

$$\text{Concentra ción límite} = \frac{1}{57.000}$$

Procediendo en macro-escala yen la forma expuesta se encuentra:

Límite de identificación= 98 gammas.

Concentración límite= 1/57.000.

II). Reconocimiento mediante la técnica de gotas.

Este reconocimiento se efectuó sobre placa de porcelana adoptando la siguiente técnica:en una de las cavidades de dicha placa se dejaron caer dos gotas de la solución de WO_4Na_2 utilizandopára éste fin como pipeta un tubo de vidrio,uno de cuyos extremos concluía en una capilar,con otro similar se agregó una gota de ClH concentrado diluido al 1/5 y finalmente una pequeña punta de cortaplumas de $S_2O_4Na_2$ sólido agitándo luego para homogeneizar con una varilla fina de vidrio.Una coloración azul indicadora de la reducción efectuada apareció instantaneamente.

Siguiendo la misma técnica pero con soluciones de WO_4Na_2 cada vez más diluídas,se dió como última reacción positiva la producida con dos gotas de solución WO_4Na_2 0,0196 gr.% WO_3.

El volúmen total es el de las dos gotas equivalente a0,10 ml.

Determinación de la sensibilidad de ésta reacción.

19,6 mgr.WO_3----------100 ml sol

0,196 " " ----------1 ml

0,196 mgr.WO_3----------2 gotas=(0,10ml).

Límite de identificación= 196 gamas.

Concentración límite= 1/510.

Se señala aquí como más conveniente emplear 1 gota de ClH concentrado(1:5) pués los ensayos efectuados con soluciones más concentradas dan al agregar el $S_2O_4Na_2$ sólido,un color rojizo que enmascara el azul del W_2O_5.

La observación debe hacerse en el momento de efectuar el ensayo ya que trabajando cerca del límite de identificación la coloración observada es fugás decolorándose en poco tiempo.

111) Reconocimiento en presencia de distintos aniones y cationes.

Por el hecho de que el tungsteno se halla presente en numerosas aleaciones presentaba interés estudiar si dichos metales que las constituyen podían interferir en el reconocimiento d Wolframio, por la técnica indicada, o si por el contrario la acción de ellos podía ser más bién sensibilizante permitiendo su presencia el hallazgo de cantidades más pequeñas aún que las que podía encontrarse en el caso de tratarse de una sal de tungsteno sola.

Por ser el vanadio un metal que se encuentra frecuentemente en aleaciones al tungsteno y por que de la fusión alcalina con CO_3Na_2 de éstas aleaciones se obtiene $WO_4^{=}$ y WO_3^{-} constituyó un estudio especial el reconocimiento simultáneo de ambos o por lo menos la posibilidad de reconocer $WO_4^{=}$ en presencia de VO_3^{-}; analogamente el molibdeno bajo la forma de $MoO_4^{=}$ y la de algunos metales pesados como la Ag, Cu, Bi, Fe Cr, Ni, éstos al estado de catión fueron empleados para estudiar su influencia, cuando separadamente cada uno de ellos se encuentra en presencia de $WO_4^{=}$.

Reconocimiento del tungsteno en presencia de metavanadato de sodio.

El hecho de que una solución de WO_4Na_2 acidificada con ClH y tratada con $S_2O_4Na_2$ diera una coloración azul y que centrifugándola se obtenga en el fondo del tubo de centrífuga un precipitado azul y que una solución de VO_3Na tratada en idéntica forma no diera luego de centrifugar precipitado alguno e hizo pensar en la posibilidad de reconocer el $WO_4^{=}$ en presencia de VO_3^{-} mediante una variación adecuada de la técnica empleada anterio rmente, juntamente con la posibilidad de aplicarla también al reconocimiento del tungsteno en presencia de otros aniones y cationes.

Comportamiento del VO_3Na:

Se colocó en un tubo de centrífuga un mililitro de la solución VO_3Na 0,5% y se aciduló con unas gotas de ClH concentrado; la solución incolora, al

comienzo viró al amarillo por formarse polivanadatos.

Se hizo un primer agregado de $S_2O_4Na_2$ una punta de cortaplumas (30 mgr.) virando ahora al verdoso, un segundo agregado análogo al anterior coloreó a la solución en rojo sangre.

Centrifugando con centrífuga de mano durante 10 a 15 minutos, se observó en el fondo del mismo un precipitado amarillo claro de azufre y un líquido sobrenadante rojo claro, que tomó color lechoso, luego de unos minutos de expuesto al áire debido a la descomposición del $S_2O_4Na_2$ por el ClH.

Comportamiento del WO_4Na_2:

El WO_4Na_2 fué tratado en forma análoga obteniéndose en el fondo del tubo de centrífuga un precipitado azul intenso de W_2O_5 y un líquido sobrenadante azulado.

La obtención de éste precipitado azul daba la posibilidad de determinar el tungsteno en presencia de VO_3Na.

WO_4Na_2 en presencia de VO_3Na.

Aconsejo la siguiente técnica para hallar tungsteno en presencia de VO_3^-.

En un tubo de centrífuga de unos 2 ml. de capacidad, colocar 1 mililitro de una solución de WO_4Na_2 de una concentración determinada, en nuestro caso una solución al 0,86 gr.% en WO_3, al cuál se le añade 1 mililitro de una solución de VO_3Na 0,5% y 0,1 ml. de ClH (1:1).

Hacer una primer agregado de $S_2O_4Na_2$; primera punta de cortaplumas (30 mgr.) obteniéndose un color azul verdoso que denota la reducción del WO_4Na_2, un segundo agregado de $S_2O_4Na_2$ en cantidad análoga al anterior produce en el seno del líquido una coloración pardo oscura, agitar ahora con una varilla fina de vidrio y centrifugar unos 10 minutos.

Estos ensayos fueron hechos con una centrífuga de mano a unas 1.200

revoluciones por minuto término medio.

Un precipitado azul intenso se deposita en el fondo del tubo de centrífuga quedando un líquido sobrenadante azul turbio.

Los demás ensayos fueron seguidos con la misma técnica disminuyendo cada uno de ellos la cantidad de WO_4Na2 pero manteniéndo siempre constante la cantidad de vanadato de Na y la acidez.

El agua que se agrega es para mantener siempre en todos los ensayos un volúmen total de solución de 2 mililitros.

Los resultados obtenidos pueden deducirse de las observaciones de la tabla No.5.

Tabla No.5

ml. WO_4Na_2 0,86%WO_3	VO_3Na 0,5%	ClH (1:1)	H_2O	$S_2O_4Na_2$ solido	Observaciones.
					Sin centrifugar:Líquido rojo sangre.
-	1	0,1	-	60 mgr.	Centri:ppdo azufre y liq.rojo claro
1	-	0,1	-	60 Mgr.	Sin centrifugar líquido azul intenso. Centrif:ppdo azul y Liquaobrenadante azul.
0,5	-	0,1	-	60 mgr.	Sin centrifugar:líquido azul intenso. Centrifugando:No se obtiene ppdo azul sino ppdo amarillo de S.
1	1	0,1	-	60 mgr.	Sin centrifugar:líq. pardo oscuro. Centrif:ppdo azul y liq. azul sucio.
0,5	1	0,1	0,5	60 mgr.	Sin Centrif:Liq. color rojo sangre. Centrif:ppdo azul liq. verdoso sucio y turbio.
0,2	1	0,1	0,8	60 mgr.	Sin centrifugar:Líquido rojizo. Centrif:ppdo azul,liq,verdoso sucio.
0,1	1	0,1	0,9	60 mgr.	Sin centrifugar:líquido rojizo. Centrifugando: No se obtiene precipitado. azul

Puede concluirse que mediante ésta técnica empleada, es posible la identificación del tungsteno en presencia de VO_3Na y que mediante ésta forma de operar es posible hallar cantidades de tungsteno menores que las que podían identificarse trabajando en forma análoga con solución sola de WO_4Na_2.

El VO_3Na ejerce pués una acción sensibilizante que también la presentan otras sales en mayor o menor grado.

<u>Reconocimiento del tungsteno en presencia de sustancias coloreadas.</u>

Se hizo la reducción, empleando especialmente sustancias coloreadas o cuyos productos de reducción fuesen también coloreados.-

La técnica empleada ha sido la misma que para el caso de WO_4Na_2 y VO_3Na_2 y los resultados obtenidos quedan consignados en la tabla Nº.6.

Tabla No. 6.

O_4Na_2 ,06g. %	ml. H_2O	Aniones o cationes	ClH (1:1)	mgr. $S_2O_4Na_2$ sólido	Observaciones
,5	1,5	-	0,1	60	Centrif: no da ppdo azul sino blanco amarillento de S. precipitado.
,5	0,4	1 Cl_3Fe	0,1	60	Centrif: precipitado azul.
,1	0,8	" 1% " "	0,1	60	Centrif: " "
,05	0,9	" " "	0,1	60	Centrif: resultado negativo.
,5	0,4	1 SO_4Fe 1%	0,1	60	Centrif: precipitado azul.
,1	0,9	1 SO_4Fe 1%	0,1	60	Centrif: " "
,05	0,9	1 SO_4Fe 1%	0,1	60	Centrif: " "
,03	1	1 SO_4Fe 1%	0,1	60	Centrif: resultado negativo.
,02	1	1 SO_4Fe 1%	0,1	60	Centrif: " "
,5	0,4	1 $(SO_4)_2$ CrK 1%	0,1	60	Centrif: precipitado azul.
,1	0,9	" " "	0,1	60	Centrif: " "
,05	0,9	" " "	0,1	60	Centrif: resultado negativo.
,5	0,5	1 $(NO_3)_2$ Ni 1%	0,1	60	Centrif: precipitado azul.
,1	0,9	" " "	0,1	60	Centrif: resultado negativo.
,05	0,9	" " "	0,1	60	Centrif: " "
,2	0,8	1 " " 4,5%	0,1	60	Centrif: Precipitado azul.
,1	0,9	1 " " 4,5%	0,1	60	Centrif: resultado negativo.
O_4Na_2		MoO_4Na_2		$S_2O_4Na_2$	No puede reconocerse W.

Se observa que la presencia de otras sales facilita el reconocimiento de cantidades más pequeñas de W. aún cuando la concentración de aquella sea grande respecto a la solución de WO_4Na_2 empleada como se ve para el caso del $(NO_3)_2$ Ni, tal como se halla expuesto en la tabla No. 6.

Además ciertas sales en éste ca se como el SO_4Fe dan una límite de sensibilidad mayor aún que otras sales.

Otro reconocimiento de importancia sería $WO_4^{=}$ en presencia de $MoO_4^{=}$ por hallarse el Mo en aleaciones junto al W. pero no es posible por éste procedimiento reconocer la presencia de ambos ya que se reduce el $MoO_4^{=}$ por el $S_2O_4Na_2$ da ndo un precipitado marrón que al centrifugar enmascara al precipitado azul de W_2O_5.

Reconocimiento del W. en presencia de Cu,Bi,As,etc.

Como las sales de éstos elementos daban por reducción con el $S_2O_4Na_2$ precipitados diversamente coloreados que enmascaraban el precipitado azul de W_2O_5 obtenido por reducción del WO_4Na_2 se ha modificado la técnica en forma de hacer posible el reconocimiento del tungsteno en presencia de aquellas sales.

Se procedió de la siguiente manera:

En tubo de endayo se agregó la solución de WO_4Na_2 luego agua a calculada en forma de obtener un volúmen final de solución 5 ml,agregando luego la solución,siempre en cantidad constante,de la sal que contenga el anión o catión en cuya presencia quiere reconocérse.

Se añadió luego algunas gotas de ácido mineral concentrado hasta disolución del precipitado formado por el WO_4Na_2 con las metales pesados Cu,Bi,etc. agregados.

Finalmente se agregaron unos 60 mgr.de $S_2O_4Na_2$ para cada caso agitando bién para homogeneizar y filtrando con papel común.

En el filtrado se reconoció el W. por la coloración azul que presentaba el líquido,tal como puede observarse en la tabla No.7.

Tabla No.7.

WO_4Na_2 $0,5WO_3$	ml. H_2O	Aniones y cationes	$S_2O_4Na_2$ sólido	Observaciones.
0,5	4	0,5(SO_4Cu 3,1%)	3 gotas SO_4H_2 60mgr.	Al agregar $S_2O_4Na_2$ y filtrar se tiene precipitado marrón y líquido azul.
0,1	4,5	" " "	" " "	Filtrado verdoso que comienza a precipitar S. casi inmediatamente.
0,05	4,5	" " "	" " "	No se puede reconocer W?
0,5	4	0,5Cl_3Bi (3,5%)	ClH 60mgr.	Se filtra:ppdo negro Bi metálico insoluble,líq.filtrado verdoso,presente reducción W_2O_5.
0,1	4,5	" " "	" " "	Hay reducción a verde.Reac.Positiva.
0,05	4,5	" " "	" " "	No se observa reducción a W_2O_5.
0,5	4	0,5AlO_2K (4,3%)	3 gotas ClH conc. " "	Reducción inmediata,al filtrar ppdo marrón oscuro,filtrado azulado W_2O_5
0,1	4,5	" " "	" 60mgr.	Liq.filtrado amarillo al principio toma luego color verdoso enturbiándose.
0,05	4,5	" " "	" " "	No hay reducción observable.

Es de hacer notar que la presencia de los compuestos citados influyen desfavorablemente sobre la sensibilidad de la reacción de acuerdo al procedimiento empleado en las tablas No.3 y No.4.

IV) <u>Mecanismo de la reacción de oxi-reducción entre el WO_4Na_2 y el $S_2O_4Na_2$.</u>

Para explicar el proceso químicoQ que se opera en ésta reacción se comensó inmaginando una de las distintas formas hipotéticas de reaccionar, tratando luego de llegar a su comprobación por vía experimental.

Dicha hipótesis por tratarse además de un proceso de oxi-reducción se formuló teniendo en cuenta la naturaleza de dicho tipo de reacción; pérdida de electrones (oxidación) del compuesto reductor y ganancia de electrones (reducción) del compuesto oxidante, WO_4Na_2 en nuestro caso. Posteriormente se hizo una determinación por vía experimental con el objeto de comprobar si la ecuación hipotética propuesta corresponde o no a la realidad de los hechos es decir, aseverar que la reacción se produce realmente de dicha manera o en caso contrario que es falsa la hipótesis enunciada no realizándose el fenómeno como se imaginó.

Se supone que el producto de reducción es el mismo que se obtiene en todas las reducciones del W. o sea W_2O_5 o derivados del mismo y que el $S_2O_4Na_2$ en el curso de la reacción se transforma en $SO_4^=$ de acuerdo a la siguiente ecuación (2):

$$S_2O_4^= + 4\,H_2O \xrightarrow{+6\,e} 2\,SO_4^= + 8\,H^+$$

$$3(2\,WO_4^= + 6\,H^+ \xrightarrow{+2\,e} W_2O_5 + 3\,H_2O$$

$$S_2O_4^= + 6\,WO_4^= + 4\,H_2O + 18H^+ \longrightarrow 2SO_4^= + 3\,W_2O_5 + 9\,H_2O + 8H^+$$

Que simplificada:

$$S_2O_4^= + 6\,WO_4^= + 10H^+ \longrightarrow 2SO_4^= + 3\,W_2O_5 + 5\,H_2O$$

En principio la ecuación es satisfactoria por que demuestra que la reacción se efectúa en medio acido y que ésta acidez disminuye en el curso de la misma.

La parte experimental de comprobación se realizó dosando $SO_4^{=}$ en el $S_2O_4Na_2$ y luego en el $S_2O_4Na_2$. en presencia de WO_4Na_2.

Determinación de la cantidad de $SO_4^{=}$ presente en el $S_2O_4Na_2$:

En Erlenmayer de 250 ml de capacidad se hirvió 50 ml de agua para expulsar el oxígeno disuelto evitando asi ulteriores oxidaciones causadas por él.

Una vez fría se pasó CO_2 para formar atmósfera inerte agregándoseles enseguida 1 gramo de $S_2O_4Na_2$ y tapando inmediatamente.

Por el tubo a bromo se agregó 3 mililitros de ClH concentrado o sea la cantidad necesaria para descomponerle más un exceso.

Dejado 10 minutos en reposo fué luego hervido lo suficiente, para estar seguros de que el SO_2 y SH_2 que se forma por acción del ClH de acuerdo a la siguiente ecuación:(3).

$$S_2O_4H_2 \longrightarrow SO_2H_2 + SO$$

$$SO + SO \longrightarrow S + SO_2$$

$$SO + S + H_2O \longrightarrow SH_2 + SO_2$$

Son totalmente eliminados, evitándo de ésta forma que puedan oxidarse a $SO_4^{=}$.

Tomadas éstas precauciones se hizo dosage de $SO_4^{=}$ ahora sin inconvenientes, siguiendo la técnica clásica.

Peso del SO_4Ba.-:0,281.

SO_4Ba= 233

SO_4Na_2= 142

$$\frac{233}{0,281} = \frac{142}{X}$$

X= 17,1 % SO_4Na_2.

Determinación del $SO_4^{=}$ después de reaccionar el $S_2O_4Na_2$ con el WO_4Na_2:
La determinación se hizo en todo exactamente como en el caso anterior. El WO_4Na_2 fué agregado inmediatamente después del $S_2O_4Na_2$ y la cantidad de WO_4Na_2 añadida fué calculada en base a la reacción cuya comprobación se está tratando.

También aquí se opera sobre 1gr. de $S_2O_4Na_2$.

Cálculo de la cantidad de $SO_4^{=}$ a formarse según la ecuación hipotética No.2:

Del supuesto:

$$\underset{128}{\underline{S_2O_4}} + \underset{1,104}{\underline{6\ WO_4^{=}}} + 10\ H^+ \longrightarrow \underset{192}{\underline{2\ SO_4^{=}}} + 3\ W_2O_5 + 5\ H_2O$$

$$\underset{174}{\underline{S_2O_4Na_2.}} \longrightarrow \underset{192}{\underline{2\ SO_4^{=}}}$$

$$\frac{174}{192} = \frac{1}{X}$$

$$X = 1,1\ SO_4^{=}$$

Un gramo de $S_2O_4Na_2$. tratado con la cantidad necesaria de WO_4Na_2 formará 1,1 gr. de $SO_4^{=}$

Cálculo de la cantidad de WO_4Na_2 necesaria para la oxidación de 1 gr de.

(3) P.Pascal Traité de Chimie Minerale. Tomo 6 pag. 497

$S_2O_4Na_2$ de acuerdo a la ecua ción No,(2):

$$\frac{S_2O_4Na_2}{174} \longrightarrow \frac{6\ WO_4Na_2}{1764}$$

$$\frac{174}{1764} = \frac{1}{X}$$

$$X = 10,14 \text{ gr. } WO_4Na_2.$$

Vemos que para oxidar 1gr. de $S_2O_4Na_2$ son necesarios 10,14 gr. WO_4Na_2 obteniendo asi 1,1 gr $SO_4^=$.

1gr $S_2O_4Na_2$---------1,1gr $SO_4^=$ ---------10,14 gr WO_4Na_2.

Para que la cantidad de $SO_4^=$ formada,fuera apreciable gravimétricamente se consideró suficiente tomar 1,014 gr de WO_4Na_2 debiendo formar 0,11 gr de $SO_4^=$

Cálculo del ClH necesario para descomponer el $S_2O_4Na_2$ y el WO_4Na_2: según las ecuaciones No(2) y (3):

Para descomponer el $S_2O_4Na_2$:

$$\frac{S_2O_4Na_2}{174} + \frac{2\ ClH}{73} = S_2O_4Na_2 + 2\ ClNa.$$

$$\frac{174}{73} = \frac{1}{X}$$

$$X = 0,42 \text{ gr ClH (d= 1,195)}$$

Para descomponer el WO_4Na_2 de acuerdo a la ecuación No.(2)

$$\frac{6WO_4Na_2}{1764} + \frac{12\ ClH}{438} = 12\ ClNa + 6\ WO_4H_2$$

$$\frac{1764}{1,014} = \frac{438}{X}$$

$X = 0,25$ gr ClH

$X = 0,56$ ml ClH (d=1,195).

Se agregaron éstas cantidades de ácido más un exceso aconsejado por el tipo de ecuación supuesta en total 3 mililitros.

Procedimiento:

En Erlenmayer de 250 ml. de capacidad se hirvieron 50 ml. de agua destilada y se pasó CO_2 para formar atmósfera inerte.

Se pesó 1 gr. $S_2O_4Na_2$ agregándole cuantitativamente al agua hervida una vez fría.

Se añadió 32 ml, exactamente de WO_4Na_2 (2,5 gr% WO_3) equivalente a 1,014 gr. WO_4Na_2.

. Por el mismo tubo se agregaron 3 ml ClH conc. doble de la cantidad teoricamente necesaria.

Se pasónuevamánte CO_2 dejándolo finalmente 10 minutos en reposo.

Se hirvió luego hasta eliminación de SO_2 procediendo finalmente al dosage de $SO_4^=$.

Se presenta el caso de tener $SO_4^=$ en solución y juntamente un ppdo de W_2O_5 que debe mantenerse en medio ácido o de algún electrólito para que al filtrar no pase como coloide al líquido de filtración en el cuál debe dosarse $SO_4^=$.

Se utilizó para ésta operación papel S.S. banda azul y se procedió a filtrar por decantación.

Se hicieron 4 lavados del precipitado decantado con solución de NO_3NH_4 5% utilizando 20-25 ml de solución en cada caso, filtrando también por decantación.

Al concentrar el líquido filtrado para reducir el volúmen del mismo comenzó a precipitar WO_4H_2 de aspecto de polvo blanco demostrando que algo ha pasado como coloide.

Para lograr su separación total de agregó pasta de papel de filtro

y se hirvió unos 30 minutos filtrándose nuevamente por papel banda azul.

En el filtrado se dosó $SO_4^=$ siguiendo la técnica corriente.

Peso del $SO_4Ba^=$ 0,3696.

$SO_4Ba^=$ 233

$SO_4Na_2^=$ 142

$$\frac{233}{0,3696} = \frac{142}{X}$$

$X^=$ 22,5%. SO_4Na_2.

Este resultado comparado con el obtenido en el caso del dosaje de $SO_4^=$ en el hidrosulfito de sodio solo nos permite comprobar un aumento de $SO_4^=$ lo que estaría de acuerdo con la reacción hipotética No.(2) y que dicho aumento no es cuantitativo, bajo el punto de vista del aumento teórico posiblemente por producirse además reacciones laterales.

Lo único que demostraría es que se forma $SO_4^=$ como uno de los productos de oxidación del ión $S_2O_4^=$ en su acción con el $WO_4^=$.

F) Aplicación del hidrosulfito sódico al reconocimiento del tungsteno en el Wolfram.

a) Semi micro método.

Se pesaron 10 mgr. del mineral Wolfram finamente pulverizado cuyo contenido en W. expresado en WO_3 era de 69%.

Se disgregaron con CO_3Na_2 en crisol de platino durante 15 minutos se dejó enfriar y luego se trató la masa fundida con unos 3 mililitros de agua hirviendo.

La solución obtenida se filtró para separarla de la parte sólida no atacada.

Al filtrado de color verde debido á la presencia de Mn del mineral se hizo pasar CO_2 precipitándolo como MnO_2.

Al líquido filtrado se acidulé con ClH agregándosele finalmente el $S_2O_4Na_2$ sólido.

La reacción obtenida fué bién positiva obteniéndose una fuerte coloración azul de W_2O_5.

b) Microméto do.

Se tomó 1mgr del mineral finalmente pulverizado,se disgregó con CO_3Na_2 unos minutos se agregó agua calentando hasta ebullición.

Se pasó a un pequeño tubo de ensayos,se acidulé con ClH sin pasar previamente CO_2 por presentar una tenue coloración que me habría de interferir el reconocimiento del W.

Se agregó finalmente unos miligramos de $S_2O_4Na_2$ tomando inmediatamente coloración azulada.

VI) <u>Acción de otros reductores:estudio comparativo</u>.-

SO_3Na_2

Se finalizó éste trabajo con un estudio comparativo de los reductores inorgánicos más empleados y el $S_2O_4Na_2$ con objeto de hacer resaltar las ventajas,inconvenientes,o ambas cosas que pueda presentar ésta sustancia respecto a las anteriormente citadas en la bibliografía entre los cuales el Cl_2Sn y el $Zn + ClH$ ocupan un lugar de preferencia por buenos resultados obtenidos con ellos en la investigación del tungsteno por reducción.

Estudio de la acción del SO_3Na_2:

Esta reacción se realizó en tubo de ensayos en (macro-escala) empleando la siguiente técnica:

en un tubo de ensayos se agregaron 5 ml de una solución de WO_4Na_2 2,5% WO_3 1 ml de ClH (1:1) y luego 1 gr.SO_3Na_2 sólido.

En frio no se observa nadá,en caliente en B.M. aparece luego de unos minutos,color azul claro que indica pequeña reducción.

Se observó luego el comportamiento del SO_3Na_2 en medio clorhídrico, respecto a la reducción de una solución de WO_4Na_2 0,98% WO_3 en frio y en caliente al B.M.

Se tomó 5 ml de ésta solución agregándole 1 ml ClH(1:1) y luego 2 ml solución SO_3Na_2 20%.

No se observa reducción en frio ni en caliente y enel fondo del tubo de ensayos queda un ppdo blanco coposo de ácido túngstico hidratado.

En los ensayos siguientes,se aumentó la cantidad de SO_3Na_2 agregado manteniendo constante las del WO_4Na_2 y ClH. Se observaron los resultados que se consignan en la tabla No.8.

Tabla No.8.

ml WO_4Na_2 solución 0,98% WO_3	ClH (1:1)	SO_3Na_2 20 %	Observaciones.
5	1	1 ml.	No hay reducción-se forma ppdo blanco de WO_4H_2
5	1	2	No hay reducción en frío ni en caliente: ppdo blanco de acido tungstico hidratado.
5	1	4	No hay reducción en frio ni en caliente ppdo blanco se redisolvió.
5	1	1 gr sólido	No hay reducción en frío.

Resultados idénticos se obtuvieron agregando primero el SO_3Na_2 y luego el ClH.

Aumentando la acidez:

Tabla No.9.

WO_4Na_2 0,98% WO_3	ml ClH (1:1)	SO_3Na_2 20 %	Observaciones.
5	2	2	No hay reducción.Hay ppdo blanco
5	2	4	" " " " " "
5	2	1gr.	Hay reducción solo en caliente al B.M. Color azul claro límpido.

Procediendo en idéntica forma pero agregándo primero el SO_3Na_2 y luego el ácido,se obtuvieron resultados análogos con respecto a la reducción.

La,unica diferencia que puede anotarse es que de éste modo no hay formación de WO_4H_2 al agregar el ClH.Obteniéndose casi siempre un líquido límpido

Variando la concentración del WO_4H_2

Tabla No.10

WO_4Na_2 solución al 0,98 gr.%WO_3	ml H_2O	ClH (1:1)	SO_3Na_2 20 %	Observaciones.
1	4	1	1	No se observa reduc.en frio ni en caliente.
1	4	1	2	" " " " " " " " "
1	4	1	4	No se observa reduc,en frio ni en caliente.
1	4	1	2 gr.	" " " " " " " " "

Para ésta concentración de WO_4Na_2, se obtuvieron siempre resultados negativos usando la técnica descripta.

Es de hacer notar el poco efecto que tiene el SO_3Na_2 en la reducción de las soluciones de WO_4Na_2 como puede observarse de las tablas No.8,9,10.

Solución saturada de SO_2.

Se hizo un ensayo empleando como reductor gas SO_2 en solución saturada. En tubo de ensayos se colocó 5 ml de una solución de WO_4Na_2(0,98gr.%WO_3) al cuál fueron agregados 4 ml de agua y 5 ml de solución saturada de SO_2

En otro tubo de ensayos se repitió ésta operación pero añadiendo ahora al final 1 ml de ClH (1:1).

Estos mismos ensayos fueron hechos con cantidades menores de la solución de WO_4Na_2 y los resultados obtenidosse quedan expresados en las observaciones de la tabla No.11.

Tabla No.11

WO_4Na_2 0,98g% WO_3	ml H_2O	Sol.Sat. SO_2	ClH (1:1)	Observaciones
5	4	5		No hay reduc.en frio ni en caliente.(B.M)
5	4	5	1	" " " " " " " " "
1	4	5	-	No hay reduc.en frio ni en caliente.(B.M.)
1	4	5	1	" " " " " " " " "
0,5	4	5	-	No hay reduc.en frio ni en caliente.(B.M.)
0,5	4	5	1	" " " " " " " " "
0,2	4	5	-	No hay reduc.en frio ni en caliente.(B.M.)
0,2	4	5	1	" " " " " " " " "

De las observaciones de la tabla No.11 salta el hecho de que el gas SO_2 en la solución saturada no ha sido capaz de reducir la solución de WO_4Na_2 en ninguna de las concentraciones empleadas.

Zn + ClH

Se empleó la siguiente técnica:en tubo de ensayos se colocó 1 ml de una solución de WO_4Na_2 0,49 gr % WO_3 añadiéndosele 5 ml de agua 1,5 ml de ClH (d= 1,195) y dos granallas de zinc.

La reducción fué practicamente instantánea para ésta concentración del WO_4Na_2 empleada,peoduciéndose una rápida coloración azul intensa,Se procedió en forma análoga para cantidades cada vez menores de WO_4Na_2

con objeto de determinar su sensibilidad como queda consignado en la tabla No.12.

Tabla No.12.

WO_4Na_2 0,49gr% WO_3	ml H_2O	ClH. conc.	granallas de Zn.	Observaciones.
1	5	1,5	2	Reducción inmediata.
0,1	5	1,5	2	Reduce en pocos minutos.
0,08	5	1,5	2	" a los 15 minutos.
0,07	5	1,5	2	" a los 30 minutos.
0,06	5	1,5	2	No se observa reducción.
0,05	5	1,5	2	" " " " .
0,01	5	1,5	2	" " " " .

Sensibilidad de la reacción:

última reacción positiva con: 0,7 ml solución WO_4Na_2 0,49 gr. % WO_3.
Volúmen: 6,5 ml.

El límite de identificación y la concentración límite deducidas del cuadro para la última reacción positiva son:

0,49gr WO_3----------100ml de solución.
49mgr " ----------1 " " "
0,343 mgr." ----------0,07" " "

Límite de identificación= 343γ gamas.

Concentración límite = $\frac{\text{Límite de identificación}}{\text{volúmen de solución} \times 10^6} = \frac{343}{6,5 \times 10^6}$

= 1/18.900

Procediendo en macro escala y en la forma expuesta se encuentra:

Límite de á identificación= 343 gammas.

Concentración límite= 1/18.900.

Cl_2Sn.

La macro técnica empleada para ésta reacción de reducción del WO_4Na_2 por medio del Cl_2Sn es la siguiente: en tubo de ensayos se colocó 1 ml de solución de WO_4Na_2 0,86 gr% WO_3 se agregó 2 ml de agua,2 ml ClH(1:1) y 2 granallas de estaño.

Para ésta concentración de la sal de tungsteno se observa en frio y casi inmediatamente una intensa coloración y precipitado azul,indice de la reducción efectuada.

Los ensayos realizados en forma análoga con cantidades decrecientes de WO_4Na_2 dan reacción positiva; pero con tanta menor velocidad cuánto menor sea la cantidad de sal de tungsteno empleada.

Es necesario en éstos casos efectuar la reacción en B.M.

De los resultados consignados en la tabla No.13 puede deducirse la sensibilidad de ésta reacción mediante la técnica empleada.

Tabla No.13.

WO_4Na_2 solue.al 0,086g.% WO_3	ml H_2O	ClH (1:1)	Granallas Sn.	Observaciones.
1	2	2	2	En B.M. reacción positiva.
0,8	2,2	2	2	" " " "
0,7	2,3	2	2	" " " "
0,6	2,4	2	2	" " " "
0,5	2,5	2	2	En B.M. reacción negativa.

Determinación de su sensibilidad:

Ultima reacción positiva con 0,6 ml de solución de WO_4Na_2 gr.% WO_3.

Volúmen total de solución: 5 ml.

Límite de identificación: 516 gammas.

Concentración límite = $\frac{\text{Límite de identificación}}{\text{vol. de soluc.} \times 10^6} = \frac{516}{5 \times 10^6} = 1/9.600.$

Procediendo en macro escala y en la forma expuesta se encuentra:

Límite de identificación: 516 gammas.

Concentración límite: 1/9.600.

VII) Conclusiones:

Se ha ensayado el $S_2O_4Na_2$ como reactivo de reducción aplicado a tungstatos habiéndose obtenido con el uso del mismo los efectos siguientes: rápida reducción del tungstato puesto de manifiesto por un color o precipitado azul de la solución reaccionante.

Con concentraciones fuertes de $WO_4^{=}$, Se obtiene precipitado azul, con concentraciones débiles solamente coloración.

La reacción se produce unicamente en medio ácido. Su velocidad es superior a cualquiera de los otros reductores inorgánicos ensayados comparativamente. Es practicaménte instantánea .

Su sensibilidad es mayor en igualdad de condiciones favorables que la reacción que emplea ClH + Zn ó ClH , Cl_2Sn. .

Se ha comprobado la gran ventaja que presenta efectuar la reacción en macro escala por la gran sensibilidad de la misma.

La reacción ejecutada en cambio mediante la técnica de gotas, presenta poca sensibilidad con respecto a aquella.

El empleo del SO_3Na_2 en medio ácido clorhídrico en la reducción de los tungstatos no es aconsejable por ser de reacción lenta y además poco sensible.

El reactivo $S_2O_4Na_2$ debe usarse sólido o en solución pero en éste último caso debe prepararse la misma en el momento de efectuar la reacción

En solución, al cabo de pocos minutos pierde el poder reductor.

Es pués recomendable el empleo del $S_2O_4Na_2$ preferentemente en estado sólido para la investigación del tungsteno por la facilidad de técnica para ejecutar la reacción, rapidez de ésta y sensibilidad.

Es posible con dicho reactivo investigar $WO_4^{=}$ en presencia de VO_3^{-}

mediante la técnica ya descripta.en la proporción límite de 1 parte de $WO_4^=$ a 2,5 partes de VO_3^-.

F.C.E.F.N.-B.A.

Además se ha comprobado que los cationes Fe,Cr,Ni,tienen una influencia favorable sobre la sensibilidad de la reacción y que la presencia de Cu,Bi,As,impide el reconocimiento de pequeñas cantidades de $WO_4^=$.

Franco Julio Castiglioni

Bibliografía.

Además de la bibliografía citada en la parte descriptiva de éste trabajo se han consultado las siguientes obras.

Chemical Abstracts - Años 1907 - 1941.

Rüdisule. A - Nachweis,Bestimmung und Trennung der Chemischen Elemento.

Pozzi - Escot - Buletin de la Societé Chimie T.4 fasc.13 pag.402 - 403.

Fresenius C.R. - Traité d'Analyse Chimique Qualitative - Paris 1902.

Pascal.P - Trité de Chimie Minérale - Paris 1931/34.

Böttger C.W Qualitative Analyse und ihre wissenschaftliche Begründung Leipzig 1925.

Moisan Traité de chimie Minérale.

Treadwell-Hall Analytical Chemistry.

Z. Anal Chem T.51 pag. 482.

Defacqz Comptes - rendu - 1896 pag. 308 - 310.

Guareschi Nuova Enciclopedia di Chimica Torino 1906/27.

Niewenburg C.J;Böttger W; Tables of Reagents for Inorganic Analysis(1938).

Komarovsky A.S;Straford N

No habiendo sido hallado en ninguno de ellos mención del empleo del $S_2O_4Na_2$ como reactivo en el reconocimiento de tungstatos.